

PatentWeb
HomeEdit
SearchReturn to
Patent List

Help

☐ Include in patent orderMicroPatent^(R) Worldwide PatSearch: Record 1 of 1

[no drawing available]

Family Lookup

JP03167712

CARBONACEOUS SOLID ELECTROLYTIC MATERIAL AND SOLID ELECTROLYTIC BATTERY USING IT
AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL KOA OIL CO LTD.

Inventor(s): YAMADA YASUHIRO ;SHIMOMURA SEIJI ;HONDA HIDEMASA

Application No. 01307227 , Filed 19891127 , Published 19910719

Abstract:

PURPOSE: To obtain the light carbonaceous solid electrolytic material having excellent formability by composing the carbonaceous material of sulfonated carbonaceous material obtained by a treatment with the sulfonating agent.

CONSTITUTION: Carbonaceous material is composed of the sulfonated carbonaceous material obtained by a treatment with the sulfonating agent. Carbonaceous mesoface and (or) raw coke manufactured by a thermal treatment of pitch class, which is one of the heavy bituminous material, are desirably used as the raw material of the solid electrolyte. Concretely, carbonaceous material as raw material is treated with the sulfonating agent such as sulfuric acid and/or fuming sulfuric acid, and the treated material is distributed in the water to be washed once with water or filtrated with a filter as it is to eliminate the residual sulfuric acid or fuming sulfuric acid, and sulfone group is led into carbonaceous mesoface. Light carbonaceous solid electrolytic material is obtained which is stabilized in the air and has excellent formability for manufacturing through a relatively simple process.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

Int'l Class: H01B00106 C01B03102 H01M00618 H01M01036 H01M01039

MicroPatent Reference Number: 001214404

COPYRIGHT: (C) JPO

PatentWeb
HomeEdit
SearchReturn to
Patent List

Help

For further information, please contact:

[Technical Support](#) | [Billing](#) | [Sales](#) | [General Information](#)

拒絶引用S 0/P 1463W000

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-167712

⑬ Int. Cl.⁷

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)7月19日

H 01 B 1/06
C 01 B 31/02
H 01 M 6/18
10/36
10/39

A 7244-5G
Z 6345-4G
A 8222-5H
A 8939-5H
A 8939-5H

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全5頁)

⑯ 発明の名称 炭素質固体電解質材料およびこれを用いた固体電解質電池

⑰ 特 願 平1-307227

⑱ 出 願 平1(1989)11月27日

⑲ 発 明 者 山 田 泰 弘 佐賀県鳥栖市宿町字野々下807番地1 九州工業技術試験
所内
⑲ 発 明 者 下 村 誠 司 大阪府和泉市富秋町24-1-4-203
⑲ 発 明 者 本 田 英 昌 東京都杉並区和田3-29-23
⑲ 出 願 人 工 業 技 術 院 長 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号
⑲ 発 代理人 弁理士 佐藤 一雄 外2名
⑲ 出 願 人 興亜石油株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番2号
⑲ 代 理 人 弁理士 佐藤 一雄 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

炭素質固体電解質材料およびこれを用いた
固体電解質電池

2. 特許請求の範囲

1. 炭素質材料をスルホン化剤で処理することによって得られるスルホン化炭素質材料からなることを特徴とする、炭素質固体電解質材料。

2. 炭素質材料が、ピッチ類の炭素処理することによって得られる炭素質メソフェースおよび/または生コークスである、請求項1に記載の炭素質固体電解質材料。

3. 炭素質材料として、その水素含有量が2重量%以上であるものを用いる、請求項1に記載の炭素質固体電解質材料。

4. 前記スルホン化剤が、硫酸または発煙硫酸からなる、請求項1に記載の炭素質固体電解質材料。

5. スルホン化炭素質材料の硫黄含有量が、原料である炭素質材料の硫黄含有量より2.5重量%以上増加したものである、請求項1に記載の炭素質固体電解質材料。

6. 炭素質材料をスルホン化剤で処理することによって得られるスルホン化炭素質材料からなる炭素質固体電解質材料と、2種類の異なる材料の電極からなることを特徴とする、固体電解質電池。

3. 発明の詳細な説明

〔発明の技術分野〕

本発明は、電池用固体電解質に関し、特に軽微で成形性に優れた炭素質固体電解質材料およびこの電解質を用いた液漏れのない電池に関するものである。

〔発明の背景〕

近年、半導体技術の発展に伴い電子機器の消費電力は低下される方向にある。これに伴い、電子機器に用いられる電池は小型、薄型、軽微化が望

特開平3-167712(2)

まれるようになってきた。このような要求に応えるものとして固体電解質電池がある。固体電解質電池は、電解質にイオン導電性を有する固体電解質を使用し、実質的に液体成分を用いないため電池から液漏れがなく、このため液漏れを防ぐ手立てが不要となり容器の軽量化、簡素化が図れるという特徴を有している。

現在、既に実用化あるいは開発段階にある固体電解質電池としては、 Na-S 電池、 Li-I_2 電池、 $\text{Li-V}_2\text{O}_5$ 電池等がある。

Na-S 電池は負極活物質に Na 、正極活物質に S を使用し、電解質に Na イオン導電性である β -アルミナ($3\text{Na}_2\cdot 16\text{Al}_2\text{O}_3$)セラミックスを使用した $300^\circ\text{C}\sim 350^\circ\text{C}$ で作動する高温型電池として注目されている。

また、 Li-I_2 固体電解質電池は、負極活物質に金属リチウム、正極活物質にはヨウ素とポリ-2-ビニルピリジンの錯体を使用し、固体電解質には LiI を使用しており、リチウム電池の特徴である高い起電力を利用して心臓ペースメーカ

一用として広く使用されている。

さらに $\text{Li-V}_2\text{O}_5$ 電池は負極活物質に金属リチウム、正極活物質に V_2O_5 、固体電解質にはポリホスファゼン・リチウム塩錯合物を使用している固体電解質電池であり、上述の Li-I_2 電池同様、電解質にポリマーを使用しているため、柔軟性、耐着性を有し、接触物の形態変化に追従でき自由な形状に成型できるという利点を有している。

しかしながら、これらの固体電解質電池にも次のような問題点がある。たとえば、 Na-S 電池については、高温型電池であることにより使用時には $300^\circ\text{C}\sim 350^\circ\text{C}$ にして使用する必要があり、その用途がいきおい制限される。また、このため小型化、薄型化ができず、具体的な用途としては、自動車用、工業用等の大型のものに限られるなどの欠点を有している。一方 Li-I_2 電池、あるいは $\text{Li-V}_2\text{O}_5$ 電池では負極活物質の金属リチウムが極めて活性であるため、耐酸化、耐湿のために電池の製造工程や封口技術が複雑とな

る。また、これらの固体電解質物質としては、比較的複雑な構造をもつ化合物を使用するため、これを合成する反応工程も複雑となりコスト的にも不利である。例えば、 $\text{Li-V}_2\text{O}_5$ 電池の固体電解質ポリホスファゼン・リチウム塩錯合物を合成する反応工程は次の通りの複雑なものである。すなわち、まず、ジクロロホスファゼン三塩体を熱開環反応でポリジクロロホスファゼンとし、これにオリゴエチレングリコールモノメチルエーテルのアルコールを反応させメトキシオリゴエチレンオキシポリホスファゼンを得る。このポリマーのエチレングリコールジメチルエーテル溶液に所望のリチウム塩を所望の濃度で溶解し、溶媒を除去することにより複合系高分子固体電解質を合成するという複雑な工程を必要とする。

【発明の概要】

本発明は上述した従来技術に鑑みてなされたものであり、軽量かつ空気中で安定であり、しかも比較的簡易な工程で製造され得る炭素質固体電解質材料ならびにこれを用いた電池を提供すること

を目的としている。

本発明者は、工業的に安価かつ安定的に入手し得るピッチ、メソフェース含有ピッチ、炭素質メソフェース、及び生コークス等の炭素質材料を原料とし、これにスルホン化剤を接触させることによって、比較的簡便な方法により、炭素質材料成分中にスルホン基を導入することができ、しかもこのようにして得られたスルホン化炭素質材料が、電池用の固体電解質として優れた特性を有していることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

すなわち、本発明による炭素質固体電解質材料は、炭素質材料をスルホン化剤で処理することによって得られるスルホン化炭素質材料からなることを特徴とするものである。

さらに、本発明による固体電解質電池は炭素質材料をスルホン化剤で処理することによって得られるスルホン化炭素質材料からなる炭素質固体電解質材料と、2種類の異なる材料の電極からなることを特徴とするものである。

特開平3-167712(3)

〔発明の具体的説明〕

本発明において固体電解質の原料として用いる炭素質材料としては、重質原油物であるピッチ類の熱処理によって製造される炭素質メソフェースおよび（または）生コークスが好ましく用いられる。これら炭素質材料の原料として用いられるピッチ類は、コールタールピッチ、石炭液化物の石炭系ピッチ、石油の蒸留残液油、ナフサの熱分解時に副生するナフサターグピッチ、ナフサ等の流動浸漬分解法（FCC法）で副生するFCCデカントオイル等の石油系ピッチ、PVC等含炭高分子の熱分解で得られるピッチ等であり、その炭化物が光学異方性組織を有するものであれば、特に種類は問わない。これらのピッチ類は約350℃〜500℃で熱処理される。この熱処理によって炭素質メソフェース（生コークスを含む）を生成させる。炭素質メソフェースの生成は熱処理物を偏光顕微鏡下で観察することによって容易に知ることができる。即ち、炭素質メソフェースは光学等方性相であるピッチ中に光学異方性相とし

て識別される。この時、炭素質メソフェースの形態は、炭素化初期の段階で発生するメソフェース小粒子であっても、この小粒子が成長、合体した、いわゆるバルクメソフェースであってもよい。

以下の記載においては特に炭素質メソフェースを原料とする場合について説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

炭素質メソフェースを生成させる熱処理条件は、熱処理したピッチから分離される炭素質メソフェースの元素組成によって決定され得る。特に、この熱処理は、水素の含有率が2重量%以上になるようにすることが好ましい。これは、水素の含有率が2重量%以下になるまで高度に熱処理した炭素質メソフェースでは、メソフェースを形成している芳香族平面分子が大きく重畳しかつ化学的に安定なものになり容易にスルホン基が導入されにくくなること、および、たとえスルホン基が導入されても電子伝導性が大きくなり、イオン伝導性が要求される電池用電解質としては必ずしも適さなくなる、という理由による。

上記のようにして得られた炭素質材料を原料として、これを硫酸または／および発煙硫酸などのスルホン化剤で処理を行う。次いで、処理物を一旦、水に分散、水洗するか、そのままフィルターでろ過し、残存する硫酸または発煙硫酸を除去する。これらの操作により、炭素質メソフェースにスルホン基が導入される。上記において、炭素質メソフェースにスルホン基を導入するための条件は次の通りである。

まず、スルホン化剤は硫酸、発煙硫酸および、これらの混合物のいずれでも良く、また、硫酸と発煙硫酸の混合比は0〜100%から100〜0%まで、いかなる比であってもよい。反応において硫酸、発煙硫酸および、これらの混合物の混合比は炭素質メソフェースに対する量比は、炭素質メソフェース1gに対して試薬5ml以上とするのが好ましい。これ以下の量比では、スルホン基の導入量が不十分となり、電池起電力が十分大きくならず、また、反応の際に、炭素質メソフェース粒子中に、試薬が吸収されることになり、その

分、液相が失われ反応温度が不均一になる場合があるので好ましくない。スルホン化剤としては、上記の他に、クロルスルホン酸、亜硫酸、三酸化イオウ、燐化スリフリル、亜硫酸ナトリウム、ジオキサンと無水硫酸の付加化合物、などが用いられる。

反応温度、時間については用いる原料にもよるが、一般に50〜200℃、10〜300分が好ましい。50℃以下または10分以下等のゆるやかな条件では、導入されるスルホン基の量が少なく、これを電解質にして電池を組んだ時、満足できる電池起電力が得られない場合がある。また、200℃または300分以上等の厳しい条件では、導入されるスルホン基量が上述の好ましい条件とあまり変化がなく、かつ、反応後のスルホン化メソフェースの収量が減少する。従って、上述の好ましい温度、時間の範囲からそれぞれの原料にあった適切な条件を選ぶことになる。

本発明者らはその方法につき、さらに種々検討したところ、スルホン化処理により導入されたス

特開平3-167712(4)

ルホン基とスルホン化物の硫黄含有量には一定の関係があることが判明した。即ち、本発明者の知見によれば、スルホン化処理により硫黄含有量が原料（未処理）より2.5重量%以上増加する条件を選ぶことにより、良好な結果が得られることがわかった。硫黄含有量の増加が2.5重量%未満であると、これを電解質にして電池を組み立てた時、電池反応に関与するスルホン基の量が不十分となり、十分な起電力が得られない場合がある。本発明においては硫黄含有量の上限は特に限定されるものではないが、前述の反応温度が、50～200℃の範囲の場合は、高々10重量%である。また、炭素質メソフェースにスルホン基が導入されたことは、赤外線スペクトルにより確認することができる。上述の反応条件でスルホン化した炭素質メソフェース即ちスルホン化メソフェースの赤外線スペクトルを測定すると、 1180 cm^{-1} と 1230 cm^{-1} の位置に明らかにピークは認められ、スルホン基の存在を示している。かくして得られたスルホン化メソフェースの状態は、かさ密度

即ち、粉末のままリテーナのようなものに組込んでも良いし、また、成型し、それ自身単体で使用することもできる。また、この時、反応に関与する電解質中のイオンの運動を促進し起電力を向上せしめるため、水分を含ませることも有効である。この場合、含水率30重量%以下では、成型のため当電解質を加圧しても水がしみ出すことはなく、固体電解質として十分に使用に耐えるものである。さらに、ここで得られたスルホン化メソフェースは熱的に安定であり、例えば、300℃で熱処理してもスルホン基は変化せず高価電池の電解質としての使用も期待できる。

以下、実施例を挙げて、本発明をさらに詳しく説明する。

(実施例1)

ディレードコーカー法で得られた生コークスを粉碎して粒径を $250\text{ }\mu\text{m}$ 以下にした。この元素組成は、炭素94.9重量%、水素3.3重量%、窒素0.5重量%、硫黄0.5重量%、酸素0.8重量%であった。この20gを容量500

mlの三角フラスコに96%硫酸240mlを入れたものに少量ずつ加えた。全量加えた後、予め100℃に加熱した油浴中で1時間加熱した。次いで、ガラスフィルター（No.4）で濾過し、水で十分洗浄した後、乾燥した。収率は、125%であった。また、こうして得られたスルホン化メソフェースの元素組成は、炭素67.2重量%、水素2.8重量%、窒素0.5重量%、硫黄7.3重量%、酸素32.1重量%であった。電池電解質としてこのスルホン化メソフェースをステンレス管で補強した内径10mmのフェノール樹脂管に、最下部に正極活性物質として二酸化鉛粉末を0.2g詰め、0.5g詰めた。これを上部からステンレス製押し棒で加圧し成型したものに、水をスルホン化メソフェース重量に対して20重量%滴下した。ステンレス製押し棒を取外した後、スルホン化メソフェースの上に、負極活性物質として厚さ0.5mmの銅板を接触させた。こうして組立てた電池に1MΩの抵抗を負荷し、この抵抗の両端の電位差を測定したところ1.4Vであった。

この様にして得られたスルホン化メソフェースを2種類の異なる電極で挟設して電池を組むことによって起電力を生じさせることが可能である。ここで使用する電極は鉛、亜鉛、銅等の金属、二酸化鉛、酸化銅、酸化銅等の酸化物または導電性高分子化合物、さらには導電性高分子化合物にヨウ素や過硫酸をドープしたものであっても良い。正極には還元されやすい物質、負極には酸化されやすい物質を選ぶ。2種類の異なる電極で固体電解質であるスルホン化メソフェースを挟むと酸碱性であるスルホン基の作用により正極においては正極活性物質の還元反応、負極においては負極活性物質の酸化反応が起こり起電力が生じる。その際、使用する固体電解質であるスルホン化メソフェースは、目的に応じて種々の形態を選ぶことができる。

mlの三角フラスコに96%硫酸240mlを入れたものに少量ずつ加えた。全量加えた後、予め100℃に加熱した油浴中で1時間加熱した。次いで、ガラスフィルター（No.4）で濾過し、水で十分洗浄した後、乾燥した。収率は、125%であった。また、こうして得られたスルホン化メソフェースの元素組成は、炭素67.2重量%、水素2.8重量%、窒素0.5重量%、硫黄7.3重量%、酸素32.1重量%であった。電池電解質としてこのスルホン化メソフェースをステンレス管で補強した内径10mmのフェノール樹脂管に、最下部に正極活性物質として二酸化鉛粉末を0.2g詰め、0.5g詰めた。これを上部からステンレス製押し棒で加圧し成型したものに、水をスルホン化メソフェース重量に対して20重量%滴下した。ステンレス製押し棒を取外した後、スルホン化メソフェースの上に、負極活性物質として厚さ0.5mmの銅板を接触させた。こうして組立てた電池に1MΩの抵抗を負荷し、この抵抗の両端の電位差を測定したところ1.4Vであった。

特開平3-167712(5)

(実施例2)

元素組成が炭素95.2重量%、水素4.4重量%、窒素0重量%、硫黄0.1重量%、酸素0.3重量%である炭素質メソフェースを粉砕し粒度を $25.0\mu\text{m}$ 以下にした。この20gを容量500mlの三角フラスコに96%硫酸24.0mlを入れたものへ少量ずつ加えた。全量加えた後、予め 200°C に加熱した油浴中で1時間加熱した。次いで、ガラスフィルター(No.4)で濾過し、水で十分洗浄した後、乾燥した。収率は、14.7%であった。また、こうして得られたスルホン化メソフェースの元素組成は、炭素57.4重量%、水素3.1重量%、窒素0重量%、硫黄7.4重量%、酸素32.1重量%であった。電池電解質としてこのスルホン化メソフェースをステンレス管で補強した内径10mmのフェノール樹脂管に、最下部に正極活性物質として二酸化鉛粉末を0.2g詰め、0.5g詰めた。これを上部からステンレス製押し棒で加圧し成型したものに、水をスルホン化メソフェース重量に対して

10重量%添加した。ステンレス製押し棒を取外した後、スルホン化メソフェースの上に、負極活性物質として厚さ0.5mmの鉛板を接触させた。こうして組立てた電池に1MΩの抵抗を接続し、この抵抗の両端の電位差を測定したところ1.8Vであった。

出願人代理人 佐 藤 一 氏